

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-145735

⑤ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和63年(1988)6月17日

C 22 C 16/00

6411-4K

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 ジルコニウム合金

⑮ 特 願 昭61-291749

⑯ 出 願 昭61(1986)12月8日

⑰ 発 明 者 穴 田 博 之 兵庫県尼崎市西長洲本通1丁目3番地 住友金属工業株式会社総合技術研究所内

⑱ 発 明 者 志 田 善 明 兵庫県尼崎市西長洲本通1丁目3番地 住友金属工業株式会社総合技術研究所内

⑲ 発 明 者 小 玉 強 兵庫県尼崎市西長洲本通1丁目3番地 住友金属工業株式会社総合技術研究所内

⑳ 出 願 人 住友金属工業株式会社 大阪府大阪市東区北浜5丁目15番地

㉑ 代 理 人 弁理士 広瀬 章一

明 細 書

1. 発明の名称

ジルコニウム合金

2. 特許請求の範囲

重量%で、

Nb:0.1~1.2%、Sn:0.2~1.2%、

さらに、

Fe:0.25%以下、Cr:0.20%以下、および

Ni:0.3%以下のうち1種もしくは2種以上、

残部がジルコニウムおよび付随不純物

からなる組成を有する、耐ノジュラーコロージ

ョン性にすぐれたジルコニウム合金。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、耐ノジュラーコロージョン性に優れたジルコニウム合金に関する。

(従来の技術)

ジルコニウム合金は、本来ジルコニウムが有する耐食性をさらに向上させたものであり、熱中性子吸収断面積が小さいこと、高温水中あるいは高

温水蒸気中での耐食性が良好である等の長所を有しているため、水冷却型原子炉の燃料被覆管等の構造用材料として用いられている。

現在商業的に最も広く用いられているジルコニウム合金にはASTM、JIS等に規定されているジルカロイ-2およびジルカロイ-4がある。ジルカロイ-2は沸騰水型原子炉の燃料被覆管として、またジルカロイ-4は加圧水型原子炉の燃料被覆管および沸騰水型原子炉のチャンネルボックスとして用いられている。ジルカロイ-2、ジルカロイ-4以外のジルコニウム合金としてはソ連で燃料被覆管として実用されていると言われる1wt%のNbを含むZr-1Nb合金、重水型原子炉の圧力管として使用されている2.5wt%のNbを含むZr-2.5Nb等がある。

しかしながら、これらの合金の耐食性は必ずしも十分ではなく、例えば、水冷却型炉の燃料被覆管に用いた場合には、ノジュラーコロージョンと呼ばれる異常な腐食現象が発生することがあった。この現象は沸騰水型原子炉のジルカロイ-2の被

覆管に発生しやすいと言われており、正常であれば高温水または水蒸気との反応による黒色の緻密な酸化皮膜が均一に生成するのであるが、ノジュラーコロージョン現象（以下、単に「ノジュラー」ともいう）が生ずると、白色の斑点状酸化物が生成し、これら被覆管の健全な肉厚の減少が急速に進むため、重大な問題とされているものである。

このノジュラーコロージョンについては各種の研究が行なわれており、その防止対策についていくつかの方法が提案されている。それらの提案としては、例えば、

- ①ジルカローイ-2 またはジルカローイ-4(以下、単に「ジルカローイ合金」という)の素管または中間段階で外面のみを($\alpha + \beta$)または β 域まで加熱した後、急冷熱処理をしてジルカローイ合金中に生成する金属間化合物の析出形態を変化させ耐ノジュラーコロージョン性を得ようとする方法と、
- ②ジルカローイ-2 またはジルカローイ-4 の組成に0.05~1.0 %のNbを含有させて耐ノジュラーコ

通常炉外試験で行なわれるノジュラーコロージョンに対する抵抗性評価テスト(500℃、105 気圧、高温高圧水蒸気中)にみられるような過酷条件下でのノジュラーコロージョンの発生を抑制することはできなかった。

かくして、本発明の目的は、従来よりすぐれた耐ノジュラーコロージョン性を有するより安価なジルコニウム合金を提供することである。

(問題点を解決するための手段)

本発明者らは、上記欠点を解決すべく、各種合金成分の耐ノジュラーコロージョン性に及ぼす影響について種々検討を重ねた結果、次のような新しい知見を得た。

- ①耐ノジュラーコロージョン性の観点から特にFe、Cr、Niを同時に含有する場合にSn量を少なくする方が良い効果が得られること。但し、強度の向上のためにSnの添加を必要とする場合は、1.2 wt%までは特に耐食性の低下をおこさず含有させることができること。

- ②SnはNが耐食性を低下させるのを抑制する効果

ロージョン性を得ようとする方法（特開昭60-36640 号）があげられる。

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、前記提案はそれぞれ次のような問題を包含している。第1の提案方法では、外面のみ急冷熱処理するという面倒な工程を加えねばならず、温度コントロールも注意を払う必要があり、この提案方法を用いることは、設備を増やし、さらに工程をも増やすため、製造費用および検査費用の増加などの相当なコストアップが予想される。

次の第2の提案方法は、ジルカローイ合金が純ジルコニウムよりも耐食性に優れていることと、Nbを含有させることにより耐食性が向上するという2つの従来知見を組み合わせたものと考えられる。したがって、ジルカローイ合金をベースとしてNbを含有させた前記提案方法により得られた合金は、従来のジルカローイ合金に比べて耐食性の向上がみられるが、この第2の提案方法によるNbの所定量をジルカローイ合金ベースに含有させるだけでは、

があるとされているが、現状のスポンジおよび溶解技術からはNは通常20ppm程度含有するにすぎないことから、このNが耐食性を低下させるのを抑えるためには0.2 %含有されれば十分であること。

以上のように、本発明者らは従来あまり注目されなかったSn添加による効果の検討を行い、得られた前述の新たな知見に基づき本発明を完成した。

ここに、本発明の要旨とするところは、重量%で、

Nb:0.1~1.2 %、Sn:0.2~1.2 %、

さらに、

Fe:0.25 %以下、Cr:0.20 %以下、および

Ni:0.3%以下のうち1種もしくは2種以上、

残部がジルコニウムおよび付随不純物

からなる組成を有する、耐ノジュラーコロージョン性にすぐれたジルコニウム合金である。

次に、本発明をさらに詳しく説明する。

(作用)

本発明におけるジルコニウム合金の組成成分を

上述の如く限定する理由を下記に説明する。

(a) Nb: Nbは通常の耐ノジュラーコロージョン性を改善する目的で加えられるが、本発明のように従来のジルカロイ合金よりSn含有量が少なく、Fe、CrおよびNiが共存して含有される条件下では、Nb含有量が0.1重量%から本発明合金における耐ノジュラーコロージョン性の効果が現れる。したがって、Nbが0.1重量%より多く加えられるに従い、前記合金の耐食性改善効果がさらに向上し、また強度も同時に向上する。

しかしながら、Nbは高価な元素であり、また中性子吸収も大きいため含有量が少ない方が望ましい。本発明では、上記の点を考慮して、Nb含有量の上限を1.2重量%とする。

(b) Sn: Snは少量の含有で本発明合金の耐食性改善効果が得られ、耐食性向上のためには好ましい元素である。しかし、Snは同時にその含有量が多すぎるとかえって耐食性を低下させる性質を有する。本発明においてSn含有量を少量とするのは不純物としてのNが有する耐食性を低下さ

量が0.2重量%を超えると逆に耐食性の低下を示す。特に焼鈍温度に敏感に影響されるのであまり多量の含有は好ましくない。したがって、本発明では、Cr含有量の上限を0.2重量%とする。

(c) Ni: NiもFe、Crと同様に本発明合金の耐食性向上に有効な元素であり、その含有量の増加に伴ない耐食性向上効果が得られる。しかし、含有量が0.3重量%を超えると逆に耐食性の低下を示す。したがって本発明では、Ni含有量の上限を0.3重量%とする。

さらに、本発明にあっては、耐食性、機械的性質、中性子吸収を考慮して以下に述べる添加成分の組成範囲とするのが好ましい。

$$\Sigma M = Nb + Sn + (Fe + Cr + Ni)$$

上記式の ΣM は本発明合金に含有する化学成分の含有量の総和を表わすものである。本発明合金の機械的性質を考慮して、その総和量は0.7重量%以上であればよい。Sn量はNb量とFe、CrおよびNi量から上記総和量 ΣM

せる影響を抑えるためである。本発明では0.2重量%のSn含有でその抑制効果を示す。

Snの含有量と得られる合金との間の特性について調べたところ予想外にも、少量のSnが有効であり、Sn含有量が1.2重量%までは耐食性を低下させないことが確認できた。したがって、本発明のSn含有量の上限を1.2重量%とする。好ましくは、0.8%である。

また、Snは強度向上にも有効な元素であるため、強度向上が必要な場合には、本発明の範囲内で、より多量に含有させるのが好ましい。

(d) Fe: Feもまた本発明合金の耐食性向上に有効な元素であり、その含有量の増加に伴ない耐食性向上の効果が得られる。しかし、Fe含有量が多すぎると逆に耐食性の低下を示す。したがって、本発明では、Fe含有量の上限を0.25重量%とする。

(e) Cr: CrはFeと同様に本発明合金の耐食性向上に有効な元素であり、その含有量の増加に伴ない耐食性向上の効果が得られる。しかしその含有

量が0.7重量%以上になるように、0.2～1.2重量%の範囲で設定する。

(実施例)

本実施例の試験片はArアークボタン溶解炉を用いて第1表に示す化学成分を有する合金を溶製し、下記のフローチャートに示す加工工程を経て得られた厚さ2mmの板材を用いた。前記板材を試験片として循環水蒸気オートクレーブ試験に基づき腐食性の評価を行った。腐食性の評価は前記試験に基づくノジュラーコロージョンの発生有無(具体的には、直径0.1mm以上の白色球状酸化物を目視検査で判定した)。

なお、前記試験は530℃、105気圧、100時間のオートクレーブ条件で行った。

板材加工工程

β 処理(1050℃×1hr→WQ(水冷))→熱間圧延(700℃×2hr、Rd(加工度)≒50%)→中間焼鈍(650℃×2hr)→冷間圧延(Rd≒70%)→最終焼鈍(577℃×3hr)→板材(試験片)

第1表 本発明材と比較材の耐食性比較

No	Nb	Sn	Fe	Cr	Ni	ノジュラー有無	備 考
1	—	1.53	0.14	0.11	0.07	×	ジルカロイ-2) 比較材 ジルカロイ-4
2	—	1.55	0.20	0.12	—	×	
3	0.21	1.55	0.13	0.10	0.08	×	(ジルカロイ-2)+Nb
4	0.22	1.53	0.18	0.11	—	×	(ジルカロイ-4)+Nb (特開昭50-36640号)
5	0.21	1.55	0.15	0.15	—	×	高Sn比較材
6	0.24	1.32	0.20	0.11	0.09	×	
7	0.50	1.70	0.15	0.10	0.15	×	
8	0.48	1.40	0.20	0.15	0.08	×	
9	1.03	1.10	0.27	0.11	0.10	×	高Fe比較材
10	0.90	1.05	0.15	0.12	0.10	○	以下本発明材
11	1.05	0.77	0.11	0.09	0.08	○	
12	1.10	0.43	0.08	0.16	0.03	○	
13	1.10	0.25	0.05	0.09	0.03	○	
14	0.53	0.47	0.10	0.05	0.25	○	
15	0.49	0.48	0.11	0.27	0.14	×	高Cr比較材
16	0.48	0.50	0.13	0.20	0.10	○	以下本発明材
17	0.45	0.50	0.25	0.05	0.03	○	
18	0.47	0.51	0.22	0.17	0.07	○	
19	0.51	0.50	0.24	0.10	0.18	○	
20	0.54	0.53	0.20	0.11	0.35	×	高Ni比較材

(続く)

(続き)

No	Nb	Sn	Fe	Cr	Ni	ノジュラー有無	備 考
21	0.48	0.52	0.20	0.13	0.30	○	以下本発明材
22	0.51	0.50	0.18	0.09	0.14	○	
23	0.53	0.50	0.18	0.05	0.07	○	
24	0.55	0.53	0.10	—	0.08	○	
25	0.49	0.51	0.05	0.05	0.20	○	
26	0.22	1.10	0.25	0.10	—	○	
27	0.21	0.97	0.18	0.09	0.10	○	
28	0.15	0.61	0.25	0.15	0.08	○	
29	0.21	0.38	—	0.15	0.15	○	
30	0.13	0.22	0.25	0.15	0.08	○	
31	0.31	1.00	0.24	—	—	○	
32	0.30	0.99	—	0.14	—	○	
33	0.25	0.50	—	—	0.25	○	
34	0.05	0.42	0.20	0.13	0.19	×	低Nb比較材
35	0.08	1.05	0.23	0.18	0.26	×	

(注) ○ : ノジュラーなし

× : ノジュラー発生

第1表に本発明合金材と比較用合金材の耐腐食性の評価の結果をまとめて示した。

第1表からわかるように、前記試験条件で試験№1、2、3、4に示すジルカロイ合金および従来のジルカロイ+ Nb合金、すなわち、比較合金材はいずれもノジュラーコロージョンの発生が確認され、また試験№5～8に示す本発明のNb含有範囲にある合金ではあるがSn量が本発明の範囲の1、2重量%を超える比較合金材は同様にノジュラーコロージョンの発生が確認された。また試験№9、15、20に示す合金は、それぞれ、Fe、Cr、Ni量が本発明の範囲を超えており、さらに試験№34、35はNb量が本発明の範囲を超えており、いずれもノジュラーコロージョンの発生が確認された。しかし本発明の範囲にある試験№10～14、16～19、21～33に示す本発明合金材にはいずれもノジュラーコロージョンの発生が確認されなかった。

したがって、本発明の範囲内の組成成分を有する合金材は従来より耐ノジュラーコロージョン性が確認されている比較用合金材に比べ、さらに優

れた耐ノジュラーコロージョン性を有することがわかった。

(発明の効果)

以上のように、本発明によれば、耐ノジュラーコロージョン性にすぐれているといわれる従来のジルコニウム合金よりもSn含有量を大幅に減らし、他の添加成分Fe、Cr、Niを任意に1種以上選択して本発明で限定する量だけ添加することにより、むしろ従来に比べさらに一層優れた耐ノジュラーコロージョン性が得られるのである。

したがって、本発明によれば、従来よりもさらに過酷な条件下でも耐ノジュラーコロージョン性を有する優れたジルコニウム合金材が供給できる。

出願人 住友金属工業株式会社

代理人 弁理士 広 瀬 章 一

COPY

NATIONAL INDUSTRIAL PROPERTY OFFICE (JP)

PUBLICATION OF PATENT (A)

PUBLIC filing [illegible]
Year 1988 - 145735
Publication: 17-Jun-1988

Int. Cl. Ref.
C 22 C 16/00

Specific Code

Internal Ref.
6411 - 4K

Invention No: 1 (5 pages)
Verification request: No

Title of invention: Zirconium Alloy

Application no.: Year 1986 - 291749

Filed: 08-Dec-1986

Inventor: ANADA, Hiroyuki, Technical Research Institute, Metal Industrial Co., Ltd., 1-3, Hondori Nishi Nagasu Amagasaki, Hyougoken, Japan.

Inventor: SHIDA, Yoshiaki, Technical Research Institute, Sumotomo Metal Industrial Co., Ltd., 1-3, Hondori Nishi Nagasu Amagasaki, Hyougoken, Japan.

Inventor: KODAMA, Tsuyoshi, Technical Research Institute, Sumotomo Metal Industrial Co., Ltd., 1-3, Hondori Nishi Nagasu Amagasaki, Hyougoken, Japan.

Assignee: Sumotomo Metal Industrial Co., Ltd., 5-15 Kitahama, Higashiku, Osakashi, Osaka, Japan.

Attorney, agent or firm: Patent Agent Shouichi HIROSE.

Abstract

1. Title of Invention:

Zirconium Alloy

2. Scope of Patent:

Zirconium alloy having nodular corrosion resistant properties with the following composition: (% by weight)

- 0.1 - 1.2% Nb, and 0.2 - 1.2% Sn
- one or more elements:
 - Fe: less than 0.25%
 - Cr: less than 0.20%
 - Ni: less than 0.3%
- zirconium and impurities (remainder)

3. Detailed description of the invention:

(Field of industrial use)

This invention relates to a zirconium alloy having nodular corrosion resistant properties.

(Standard technique used)

ATTACHMENT B

Zirconium alloy is more resistant to corrosion than zirconium. Its thermal neutron absorption cross-section is smaller, and it is resistant to corrosion from water or high-temperature steam. For this reason this alloy is used to manufacture watertight nuclear fuel tubes for use in water reactors.

The different types of zirconium alloy currently in use are zircaloy-2 and zircaloy-4, in accordance with ASTM and JIS standards. Zircaloy-2 is used to manufacture watertight nuclear fuel tubes for use in boiling water reactors. Zircaloy-4, on the other hand, is used to manufacture watertight nuclear fuel tubes for use in pressurized water reactors, and pipe casings for boiling water reactors. In addition to the two zircaloys, there are also Zr-1Nb, which contains 1% Nb and is said to be used to manufacture watertight tubes in the USSR; and Zr-2.5Nb, which contains 2.5% Nb and is used to manufacture high-pressure pipes for use in heavy water reactors (HWR).

However, these zirconium alloys are not perfectly corrosion resistant. For example, an abnormal corrosion phenomenon, nodular corrosion, is observed with the alloys used for watertight tubes in water reactors. This nodular corrosion phenomenon is said to be likely to occur with a zircaloy-2 tube for a boiling water reactor. A black, oxidized skin normally appears after reaction with water or high-temperature steam. The nodular corrosion phenomenon, however, causes white patches of oxidation to form, thinning the healthy part of the tube, which is a very serious problem.

Several studies of the nodular corrosion phenomenon propose processes for preventing nodular corrosion, e.g.:

1. The nodular corrosion resistant property can be obtained through a process whereby the separation structure of the intermetallic compounds that form in the alloy (zircaloy-2 or zircaloy-4, hereinafter referred to by the term "alloy") is changed after undergoing the following heat treatments:
 - Heat treatment of the outside of the tube (raw or intermediate tube), limiting the treatment area to zone (a + b), or b alone;
 - Quenching by sudden cooling.
2. A method whereby the nodular corrosion resistant property is obtained by incorporating 0.05 - 1.0% Nb into the alloy (Patent no. S.60 [1985] - 36640).

(Problems this invention attempts to solve)

However, there are certain problems with the proposed methods described above. In the first method, a complex heat treatment that is difficult to control from the temperature standpoint is required, calling for special facilities that can only result in an increase in manufacturing costs.

The second method is a combined method that harnesses the corrosion resistant property of the zirconium alloy and the property of Nb as a corrosion resistance enhancement agent. While it is true that the alloy containing Nb obtained by this method offers better corrosion resistance with respect to the alloy without Nb, the quantity of Nb proposed by this method did not yield satisfactory results in the corrosion resistance property evaluation we carried out outside the reactor. We observed the nodular corrosion phenomenon under severe conditions (steam at 500°C and pressure of 105 Atm).

The purpose of this invention is therefore to provide a method of manufacturing low-cost zirconium alloy with nodular corrosion resistant properties.

(Means of resolving the problems)

After some research and testing on the influence of materials on nodular corrosion resistant properties, we arrived at the following conclusions:

1. From the nodular corrosion resistance standpoint, when the alloy contains all three elements - i.e., Fe, Cr and Ni - better results are obtained with the least possible amount of Sn. However, if Sn is needed to increase the hardness of the alloy, it can be used up to 1.2% by weight without negatively impacting the corrosion resistance property.
2. While we know that Sn interferes with the action of N, which lowers corrosion resistance performance, the N level is generally only 20 ppm for the melting and sponge technique currently used, such that an Sn level of 0.2% would be amply sufficient to prevent the undesirable effect of diminished corrosion resistant properties.

It is clear from the above that our research focused specifically on the Sn property, which was previously unknown. Based on the findings of such research, we developed the following invention:

Zirconium alloy having nodular corrosion resistant properties with the following composition: (% by weight)

- 0.1 - 1.2% Nb, and 0.2 - 1.2% Sn
- one or more elements:
 - Fe: less than 0.25%
 - Cr: less than 0.20%
 - Ni: less than 0.3%
- zirconium and impurities (remainder)

(Action)

The reasons for choosing the above composition parameters is explained below.

(a) Nb - Nb is generally added to improve nodular corrosion resistance. Its action as a corrosion resistance enhancement agent starts at the level of 0.1% by weight, under the following existing conditions:

- the Sn level in the zircaloy is lower than usual;
- the alloy contains all three elements: Fe, Cr and Ni.

Starting at an Nb level of 1.0%, the alloy's corrosion resistance is enhanced as the alloy becomes harder.

However, Nb is a very expensive element that absorbs a substantial amount of neutrons, so it is best to limit its use. As such, we decided upon an upper Nb usage limit of 1.2%.

(b) Sn - Very small quantities of Sn enhance corrosion resistance. However, this element unfortunately has the opposite effect if more than a certain amount is used. The corrosion resistance effect starts at an Sn level of 0.2%.

Tests were performed with different levels of Sn to study the effects on the properties of the alloy. Surprisingly, a low level of Sn provides a high level of corrosion resistance, and the resistance only begins falling off at a level of 1.2%. As such, we set the upper limit at 1.2%, but the desired level is 0.8%.

The element Sn also increases hardness. If a harder alloy is desired, it can be added up to the limit set above.

• Fe - The element Fe also enhances corrosion resistance. Increasing its usage level improves resistance up to an upper limit, beyond which it has the opposite effect. We thus decided upon an upper limit of 0.25% for it.

(d) Cr - Like Fe, Cr enhances corrosion resistance. The effect increases with the usage level, but reverses beyond 0.2%. Since this element is very sensitive to annealing temperature, it is not desirable to use a large amount. As such, we set the upper limit at 0.2%.

(e) Ni - Like Fe and Cr, Ni enhances corrosion resistance. Its effect increases with the level, but reverses beyond 0.3%. As such, we set the upper limit at 0.2%.

After studying all the relevant criteria, i.e., corrosion resistance, mechanical properties and neutron absorption, we determined the parameters for using the following elements:

$$\Sigma M = Nb + Sn + (Fe + Cr + Ni)$$

ΣM stands for the total amount of chemical elements contained in this alloy. Given the mechanical properties of the alloy, the total amount must be less than 0.7%. The amount of Sn is determined by subtracting the amounts of the other elements from the total amount, within the 0.2-1.2% range.

(Example)

The test sample, a 2-mm sheet of material, is manufactured according to the process described below in an arc furnace with various parameters for the component elements (see table 1). Tests were performed in a circular steam system autoclave to evaluate corrosion resistance. Corrosion evaluation is based on whether white nodular corrosion patches appear. In practical terms, the corrosion threshold is a white patch measuring 0.1 mm in diameter that can be detected by visual examination.

The test conditions are:

- Temperature 530°C
- Pressure 105 Atm de
- Duration 100h

Manufacturing Process

- β treatment (1050°C x 1h, and WG water-quenched)
- Hot rolling (700°C x 2h, Rd degree of treatment = 50%)
- Intermediate annealing (650°C x 2h)
- Cold rolling (Rd degree of treatment = 70%)
- Final annealing (577°C x 3h)
- Sheet of material

Table 1: Findings of comparative nodular corrosion tests

No.	Nb	Sn	Fe	Cr	Ni	Nodular Corrosion	
1	—	1.53	0.14	0.11	0.07	x	zircaloy-2 (example for comparison)
2	—	1.55	0.20	0.12	—	x	zircaloy-4 (example for comparison)
3	0.21	1.55	0.13	0.10	0.08	x	zircaloy 2 + Nb
4	0.22	1.53	0.18	0.11	—	x	zircaloy 4 + Nb (Patent S.60-36640)
5	0.21	1.55	0.15	0.15	—	x	Example with high level of Sn
6	0.24	1.32	0.20	0.11	0.09	x	Example with high level of Sn
7	0.50	1.70	0.15	0.10	0.15	x	Example with high level of Sn
8	0.48	1.40	0.20	0.15	0.08	x	Example with high level of Sn
9	1.03	1.10	0.27	0.11	0.10	x	Example with high level of Fe
10	0.90	1.05	0.15	0.12	0.10	o	Example of our invention
11	1.05	0.77	0.11	0.09	0.08	o	Example of our invention
12	1.10	0.43	0.08	0.16	0.03	o	Example of our invention
13	1.10	0.25	0.05	0.09	0.03	o	Example of our invention
14	0.53	0.47	0.10	0.05	0.25	o	Example of our invention
15	0.49	0.48	0.11	0.27	0.14	x	Example with high level of Fe
16	0.48	0.50	0.13	0.20	0.10	o	Example of our invention
17	0.45	0.50	0.25	0.05	0.03	o	Example of our invention
18	0.47	0.61	0.22	0.17	0.07	o	Example of our invention
19	0.53	0.50	0.24	0.10	0.18	o	Example of our invention
20	0.54	0.53	0.20	0.11	0.35	x	Example with high level of Ni
21	0.48	0.52	0.20	0.13	0.30	o	Example of our invention
22	0.51	0.50	0.18	0.09	0.14	o	Example of our invention
23	0.53	0.50	0.18	0.05	0.07	o	Example of our invention
24	0.55	0.53	0.10	—	0.08	o	Example of our invention
25	0.49	0.51	0.05	0.05	0.20	o	Example of our invention
26	0.22	1.10	0.25	0.10	—	o	Example of our invention
27	0.21	0.97	0.18	0.09	0.10	o	Example of our invention
28	0.15	0.61	0.25	0.15	0.09	o	Example of our invention
29	0.21	0.38	—	0.15	0.15	o	Example of our invention
30	0.13	0.22	0.25	0.15	0.08	o	Example of our invention
31	0.31	1.00	0.24	—	—	o	Example of our invention
32	0.30	0.99	—	0.14	—	o	Example of our invention
33	0.25	0.50	—	—	0.25	o	Example of our invention
34	0.05	0.42	0.20	0.13	0.19	x	Example with low level of Fe
35	0.08	1.05	0.23	0.18	0.26	x	Example with low level of Nb

Note O: No nodular corrosion phenomenon
X: Nodular corrosion phenomenon observed

The table shows the findings of the comparison between the materials according to our invention and the specific examples given.

In cases 1, 2, 3 and 4, which relate to zircalloys and zircalloys + Nb, nodular corrosion was observed.

Cases 5 through 8 shows examples of our invention with, however, an Sn level above the set limit. These examples showed nodular corrosion.

In examples 9, 15 and 20, the levels of the elements Fe, Cr and Ni fall outside the set parameters. Likewise, cases 34 and 35 have Nb levels that exceed the limit set in our invention. Corrosion was observed in all these cases. By contrast, no nodular corrosion occurred with the examples with levels of the elements falling within the parameters.

We thus drew the conclusion that the alloy according to our invention is more resistant to nodular corrosion than is observed with a standard alloy.

(Outcome of our invention)

As a result, an alloy produced using our method is more resistant to nodular corrosion than zirconium alloy, which is considered resistant, even with a low level of Sn. This can be achieved to the degree that one or more elements, including Fe, Cr and Ni, are used within the proportional parameters defined above. The alloys according to our invention are even resistant to nodular corrosion under severe usage conditions.

Assignee: Metal Industrial Co., Ltd.

Attorney, Agent or Firm: Patent Agent Shouichi HIROSE.

COPY

⑩ 日本国特許庁 (J.P.)

⑪ 特許出願公開: Publication No

⑫ 公開特許公報 (A)

昭63-145735

⑬ Int. Cl.

C 22 C 16/00

識別記号

庁内整理番号

6411-4K

⑭ 公開 昭和63年(1988)6月17日 → //

Year Month Date

Date

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 ジルコニウム合金

↓ Title

⑯ 特 願 昭61-291749 → application No

⑰ 出 願 昭61(1986)12月8日 → date

⑱ 発 明 者 穴 田 博 之 兵庫県尼崎市西長洲本通1丁目3番地 住友金属工業株式
会社総合技術研究所内

⑲ 発 明 者 志 田 善 明 兵庫県尼崎市西長洲本通1丁目3番地 住友金属工業株式
会社総合技術研究所内

⑳ 発 明 者 小 玉 強 兵庫県尼崎市西長洲本通1丁目3番地 住友金属工業株式
会社総合技術研究所内

㉑ 出 願 人 住友金属工業株式会社 大阪府大阪市東区北浜5丁目15番地

㉒ 代 理 人 弁理士 広瀬 章一

Sumitomo Metal Industrial Co. Ltd

↓ Attorney

明 細 書

1. 発明の名称 → Title

ジルコニウム合金 — Zirconium Alloy

2. 特許請求の範囲 — Claim

重量%で、

Nb: 0.1 ~ 1.2 %, Sn: 0.2 ~ 1.2 %,

さらに、

Fe: 0.25 % 以下、Cr: 0.20 % 以下、および、

Ni: 0.3 % 以下のうち1種もしくは2種以上、

該合金がジルコニウムおよび付随不純物

からなる組成を有する、耐ノジェラコーロージ

ョン性にすぐれたジルコニウム合金。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、耐ノジェラコーロージョン性に優れた
ジルコニウム合金に関する。

(従来の技術)

ジルコニウム合金は、本来ジルコニウムが有す
る耐食性をさらに向上させたものであり、熱中性
子吸収断面積が小さいこと、高温水中あるいは高

温水蒸気中での耐食性が良好である等の長所を有

しているため、水冷加圧原子炉の燃料被覆管等の

構造用材料として用いられている。

現在工業的に最も広く用いられているジルコニ

ウム合金にはZST1、J15等に規定されているジル

カロイ-2 およびジルカロイ-4 がある。ジルカ

ロイ-2 は沸騰水型原子炉の燃料被覆管として、

またジルカロイ-4 は加圧水型原子炉の燃料被覆

管および沸騰水型原子炉のチャンネルボックスと

して用いられている。ジルカロイ-2、ジルカ

ロイ-4 以外のジルコニウム合金としてはすでに燃

料被覆管として実用されていると言われる100%

のNbを含むZr-1 Nb合金、重水型原子炉の圧力管

として使用されている2.5 ~ 3%のNbを含むZr-2、

3 Nb等がある。

しかしながら、これらの合金の耐食性は必ずしも

十分ではなく、例えば、水冷加圧炉の燃料被覆管

に用いた場合には、ノジェラコーロージョンと呼

ばれる異常な腐食現象が発生することがあった。

この現象は沸騰水型原子炉のジルカロイ-2 の被

ATTACHMENT B

は高温水素雰囲気下で、黒色の緻密な酸化皮膜が均一に生成するのであるが、ノジュラーコーロージョン現象（以下、単に「ノジュラー」ともいう）が生ずると、白色の斑点状酸化物が生成し、これら被覆面の健全な肉厚の減少が急速に進むため、重大な問題とされているものである。

このノジュラーコーロージョンについては各種の研究が行なわれており、その防止対策についていくつかの方法が提案されている。それらの提案としては、例えば、

①ジルカロイ-2 またはジルカロイ-4（以下、単に「ジルカロイ合金」という）の露出または中間段階で外面のみを（ α - β ）または β 域まで加熱した後、急冷熱処理をしてジルカロイ合金中に生成する金属間化合物の析出形態を変化させ耐ノジュラーコーロージョン性を得ようとする方法と、

②ジルカロイ-2 またはジルカロイ-4 の組成に 0.05~1.0 % の Nb を含有させて耐ノジュラーコ

ロージョンに対する低圧性評価テスト（500℃、105 気圧、高温高圧水素気中）にみられるような過酷条件下でのノジュラーコーロージョンの発生を抑制することはできなかった。

かくして、本発明の目的は、従来よりすぐれた耐ノジュラーコーロージョン性を有するより安価なジルコニウム合金を提供することである。

（問題点を解決するための手段）

本発明者らは、上記欠点を解決すべく、各種合金成分の耐ノジュラーコーロージョン性に及ぼす影響について種々検討を重ねた結果、次のような新しい知見を得た。

①耐ノジュラーコーロージョン性の観点から特に Fe、Cr、Ni を同時に含有する場合に Nb 量を少なくする方が良い効果が得られること。但し、強度の向上のために Nb の添加を必要とする場合は、1.2 wt% までは特に耐食性の低下をおこさず含有させることができること。

②Nb に N が耐食性を低下させるのを抑制する効果

36640

（発明が解決しようとする問題点）

しかしながら、上記提案はそれぞれ次のような問題を包含している。第 1 の提案方法では、外面のみ急冷熱処理するという面倒な工程を加えねばならず、温度コントロールも注意を払う必要があり、この提案方法を用いることは、設備を増やし、さらに工程をも増やすため、製造費用および検査費用の増加などの相当なコストアップが予想される。

次の第 2 の提案方法は、ジルカロイ合金が純ジルコニウムよりも耐食性に優れていることと、Nb を含有させることにより耐食性が向上するという 2 つの従来知見を組み合わせたものと考えられる。したがって、ジルカロイ合金をベースとして Nb を含有させた同組成方法により得られた合金は、従来のジルカロイ合金に比べて耐食性の向上がみられるが、この第 2 の提案方法による Nb の所定量をジルカロイ合金ベースに含有させるだけでは、

があるとされているが、現状のスポンジおよび溶解技術からは N は通常 20ppm 程度含有するにすぎないことから、この N が耐食性を低下させるのを抑えるためには 0.2 % 含有されれば十分であること。

以上のように、本発明者らは従来より注目されなかった Nb 添加による効果の検討を行い、得られた前述の新たな知見に基づき本発明を完成した。

ここに、本発明の要旨とするところは、重量 % で、

Nb: 0.1~1.2 %, Sn: 0.2~1.2 %,

さらに、

Fe: 0.25 % 以下、Cr: 0.20 % 以下、および

Ni: 0.3 % 以下のうち 1 種もしくは 2 種以上、

残部がジルコニウムおよび付随不純物

からなる組成を有する、耐ノジュラーコーロージ

ョン性にすぐれたジルコニウム合金である。

次に、本発明をさらに詳しく説明する。

（作用）

本発明におけるジルコニウム合金の組成成分を

上述の如く限定する理由を下記に説明する。

(a) Nb: Nbは通常の耐ノジュラーコロージョン性を改善する目的で加えられるが、本発明のように従来のジルカロイ合金よりSe含有量が少なく、Fe、CrおよびNiが共存して含有される条件下では、Nb含有量が0.1重量%から本発明合金における耐ノジュラーコロージョン性の効果が現れる。したがって、Nbが0.1重量%より多く加えられるに従い、腐食合金の耐食性改善効果がさらに向上し、また強度も同時に向上する。

しかしながら、Nbは高価な元素であり、また中性子吸収も大きいため含有量が少ない方が望ましい。本発明では、上記の点を考慮して、Nb含有量の上限を1.2重量%とする。

(b) Se: Seは少量の含有で本発明合金の耐食性改善効果が得られ、耐食性向上のためには好ましい元素である。しかし、Seは同時にその含有量が多すぎるとかえって耐食性を低下させる性質を有する。本発明においてSe含有量を少量とするのは不純物としてのNが有する耐食性を低下さ

量が0.2重量%を超えると逆に耐食性の低下を示す。特に焼鈍温度に敏感に影響されるのであまり多量の含有は好ましくない。したがって、本発明では、Cr含有量の上限を0.2重量%とする。

(c) Ni: NiもFe、Crと同様に本発明合金の耐食性向上に有効な元素であり、その含有量の増加に伴ない耐食性向上効果が得られる。しかし、含有量が0.3重量%を超えると逆に耐食性の低下を示す。したがって本発明では、Ni含有量の上限を0.3重量%とする。

さらに、本発明にあっては、耐食性、機械的性質、中性子吸収を考慮して以下に述べる添加成分の組成範囲とするのが好ましい。

$$\Sigma M = Nb + Se + (Fe + Cr + Ni)$$

上記式のΣMは本発明合金に含有する化学成分の含有量の総和量を表わすものである。本発明合金の機械的性質を考慮して、その総和量は0.7重量%以上であればよい。Se量はNb量とFe、CrおよびNi量から上記総和量ΣM

せる影響を考慮するためである。本発明では0.2重量%のSe含有でその耐食効果を示す。

Seの含有量と得られる合金との腐食特性について調べたところ予想外にも、少量のSeが有効であり、Se含有量が1.2重量%までは耐食性を低下させないことが確認できた。したがって、本発明のSe含有量の上限を1.2重量%とする。好ましくは、0.8重量%である。

また、Seは強度向上にも有効な元素であるため、強度向上が必要な場合には、本発明の範囲内で、より多量に含有させるのが好ましい。

(d) Fe: Feもまた本発明合金の耐食性向上に有効な元素であり、その含有量の増加に伴ない耐食性向上の効果が得られる。しかし、Fe含有量が多すぎると逆に耐食性の低下を示す。したがって、本発明では、Fe含有量の上限を0.25重量%とする。

(e) Cr: CrはFeと同様に本発明合金の耐食性向上に有効な元素であり、その含有量の増加に伴ない耐食性向上の効果が得られる。しかしその含有

量が0.7重量%以上になるように、0.2～1.2重量%の範囲で設定する。

(実施例) Embodiment

本実施例の試験片はArアーク溶接炉を用いて第1表に示す化学成分を有する合金を溶製し、下記のフローチャートに示す加工工程を経て得られた厚さ2mmの板材を用いた。腐蝕板材を試験片として腐蝕水素気オートクレーブ試験に惹つる耐食性の評価を行った。耐食性の評価は腐蝕試験に惹つるノジュラーコロージョンの発生有無(具体的に、直径0.1mm以上の白色球状腐化物を目視検査で判定した。

なお、腐蝕試験は530℃、105気圧、100時間のオートクレーブ条件で行った。

板材加工工程

① 熱処理 (1050℃×1hr - 水冷) - 熱間圧延 (700℃×2hr、Rd (加工度) = 50%) - 中間焼鈍 (650℃×2hr) - 冷間圧延 (Rd = 70%) - 最終焼鈍 (577℃×3hr) - 板材 (試験片)

あつ
C u
同等
とに
C u
上
F e
時
ジ
I
C
一
時
質
短
の
し

Sm
wt. ≥ 1.2

Best Available Copy

No.	Fe	Si	Pb	Fe	Cr	31	備考
1	—	1.53	0.14	0.11	0.07	×	ジルコイ-2
2	—	1.53	0.20	0.12	—	×	ジルコイ-4 (比較用)
3	0.21	1.53	0.13	0.10	0.08	×	(ジルコイ-2+他)
4	0.22	1.53	0.18	0.11	—	×	(ジルコイ-4) (NODULOSITY-35840号)
5	0.21	1.53	0.15	0.15	—	×	高Si比較材
6	0.24	1.32	0.20	0.11	0.09	×	
7	0.50	1.70	0.15	0.10	0.15	×	
8	0.48	1.40	0.20	0.15	0.08	×	
9	1.03	1.10	0.27	0.11	0.10	√	高Fe比較材
10	0.50	1.05	0.15	0.12	0.10	○	以下本発明材
11	1.05	0.77	0.11	0.09	0.08	○	
12	1.10	0.43	0.08	0.16	0.03	○	
13	1.10	0.25	0.05	0.09	0.03	○	
14	0.53	0.47	0.10	0.05	0.25	○	
15	0.49	0.48	0.11	0.27	0.14	√	高Cr比較材
16	0.48	0.50	0.13	0.20	0.10	○	以下本発明材
17	0.45	0.50	0.25	0.05	0.03	○	
18	0.47	0.51	0.22	0.17	0.07	○	
19	0.51	0.50	0.24	0.10	0.18	○	
20	0.54	0.53	0.20	0.11	0.35	√	高Si比較材

(22)

No.	Fe	Si	Pb	Fe	Cr	31	備考
21	0.48	0.52	0.20	0.13	0.30	○	以下本発明材
22	0.51	0.50	0.18	0.09	0.14	○	
23	0.53	0.50	0.18	0.05	0.07	○	
24	0.53	0.53	0.10	—	0.08	○	
25	0.49	0.51	0.05	0.05	0.20	○	
26	0.22	1.10	0.25	0.10	—	○	
27	0.21	0.97	0.18	0.09	0.10	○	
28	0.15	0.61	0.25	0.15	0.08	○	
29	0.21	0.38	—	0.15	0.15	○	
30	0.13	0.22	0.25	0.15	0.08	○	
31	0.31	1.00	0.24	—	—	○	
32	0.30	0.99	—	0.14	—	○	
33	0.25	0.50	—	—	0.25	○	
34	0.05	0.42	0.20	0.13	0.19	×	高Si比較材
35	0.08	1.05	0.23	0.18	0.28	×	

(22) ○: ノジュラーなし Nodulose-Corrosion - Un -
×: ノジュラー発生 - Occurred

第1項に本発明合金材と比較用合金材の耐腐食性の評価の結果をまとめて示した。

第1項からわかるように、前記試験条件で試験した1、2、3、4に示すジルコイ合金および従来のジルコイ+Sn合金、すなわち、比較合金材はいずれもノジュラーコロージョンの発生が確認され、また試験5-8に示す本発明のSn含有範囲にある合金ではあるがSn量が本発明の範囲の1、2重量%を超える比較合金材は同様にノジュラーコロージョンの発生が確認された。また試験9、15、20に示す合金は、それぞれ、Fe、Cr、Si量が本発明の範囲を超えており、さらに試験34、35にSn量が本発明の範囲を超えており、いずれもノジュラーコロージョンの発生が確認された。しかし本発明の範囲にある試験10-14、16-19、21-33に示す本発明合金材にはいずれもノジュラーコロージョンの発生が確認されなかった。

したがって、本発明の範囲内の組成成分を有する合金材は従来のノジュラーコロージョン性が確認されている比較用合金材に比べ、さらに優

れた耐ノジュラーコロージョン性を有することがわかった。

(発明の効果)

以上のように、本発明によれば、耐ノジュラーコロージョン性にすぐれているといわれる従来のジルコニウム合金よりもSn含有量を大幅に減らし、他の添加成分Fe、Cr、Siを任意に1種以上選択して本発明で限定する量だけ添加することにより、むしろ従来の比べさらに一層優れた耐ノジュラーコロージョン性が得られるのである。

したがって、本発明によれば、従来のよりさらに過酷な条件下でも耐ノジュラーコロージョン性を有する優れたジルコニウム合金材が供給される。

出願人 住友金属工業株式会社
代理人 弁護士 広 瀬 章